

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 44 41 972 A 1**

51 Int. Cl.⁶:
G 01 N 27/62

21 Aktenzeichen: P 44 41 972.4
22 Anmeldetag: 25. 11. 94
43 Offenlegungstag: 14. 8. 96

DE 44 41 972 A 1

71 Anmelder:

Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt
e.V., 53111 Bonn, DE

74 Vertreter:

Grißbach und Kollegen, 70182 Stuttgart

72 Erfinder:

Grotheer, Horst-Henning, Dr., 70597 Stuttgart, DE;
Oser, Harald, Dr., 73760 Ostfildern, DE; Thänner,
Reinhold, 70191 Stuttgart, DE

56 Entgegenhaltungen:

Rev.Sci.Instrum., Bd. 58 (1) Januar 1987, S. 32-37;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

Der Inhalt dieser Schrift weicht von den am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab

54 Verfahren und Vorrichtung zum Nachweis von Probenmolekülen in einem Trägergas

57 Um ein Verfahren zum Nachweis von Probenmolekülen in einem Trägergas, wobei mittels Expansion des Trägergases durch eine Düse in ein Vakuum ein divergenter Trägergasstrahl erzeugt wird, die Probenmoleküle in einem Ionisationsbereich des Trägergasstrahls durch Absorption von Photonen selektiv zu Probenmolekülionen ionisiert werden und die Probenmolekülionen durch ein elektrisches Ziehfeld in ein Massenspektrometer gezogen und in dem Massenspektrometer detektiert werden, derart zu verbessern, daß die Empfindlichkeit des Verfahrens deutlich gesteigert wird, ohne an Selektivität einzubüßen, wird vorgeschlagen, daß ein Kontinuumsgebiet des Trägergasstrahls, in dem die Temperatur des Trägergases mit zunehmendem Abstand von einer Austrittsöffnung der Düse abnimmt, ein Molekularstrahlgebiet des Trägergasstrahls, in dem die Temperatur des Trägergases mit zunehmendem Abstand von der Austrittsöffnung der Düse im wesentlichen nicht weiter abnimmt, und eine Grenze zwischen dem Kontinuumsgebiet und dem Molekularstrahlgebiet ermittelt werden und daß die Probenmoleküle in einem Ionisationsbereich nahe der Grenze zwischen dem Kontinuumsgebiet und dem Molekularstrahlgebiet ionisiert werden.

DE 44 41 972 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNESDRUCKEREI 08.96 602 033/2

27/26

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Nachweis von Probenmolekülen in einem Trägergas, wobei mittels Expansion des Trägergases durch eine Düse in ein Vakuum ein divergenter Trägergasstrahl erzeugt wird, die Probenmoleküle in einem Ionisationsbereich des Trägergasstrahles durch Absorption von Photonen selektiv zu Probenmolekülionen ionisiert werden und die Probenmolekülionen durch ein elektrisches Ziehfeld in ein Massenspektrometer gezogen und in dem Massenspektrometer detektiert werden.

Solche Verfahren sind aus der Literatur beispielsweise unter der Bezeichnung "Resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (REMPI)" bekannt, wobei sich diese Bezeichnung im engeren Sinne nur auf das für die selektive Photoionisation verwendete Verfahren bezieht.

Zwar können mit dieser Technik einige Probenmolekülsorten in Konzentrationen im ppb-Bereich gemessen werden, doch reichen diese Empfindlichkeiten beispielsweise zur kontinuierlichen Dioxinmessung nicht aus. Für eine Online-Messung von beispielsweise H7CDD im Rohgas ist unter der Voraussetzung, daß die Ionisationsausbeute von H7CDD derjenigen anderer Chloraromaten vergleichbar ist, eine Steigerung der Empfindlichkeit um etwa drei Größenordnungen erforderlich.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art derart zu verbessern, daß die Empfindlichkeit des Verfahrens deutlich gesteigert wird, ohne an Selektivität einzubüßen.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren mit den Merkmalen des Oberbegriffs von Anspruch 1 erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Kontinuumsgebiet des Trägergasstrahls, in dem die Temperatur des Trägergases mit zunehmendem Abstand (x) von einer Austrittsöffnung der Düse abnimmt, ein Molekularstrahlgebiet des Trägergasstrahls, in dem die Temperatur des Trägergases mit zunehmendem Abstand (x) von der Austrittsöffnung der Düse im wesentlichen nicht weiter abnimmt, und eine Grenze zwischen dem Kontinuumsgebiet und dem Molekularstrahlgebiet ermittelt werden und daß die Probenmoleküle in einem Ionisationsbereich nahe der Grenze zwischen dem Kontinuumsgebiet und dem Molekularstrahlgebiet ionisiert werden.

Dem erfindungsgemäßen Konzept liegt die Erkenntnis zugrunde, daß sich der Trägergasstrahl bei der Expansion ins Vakuum nicht kontinuierlich immer weiter abkühlt, sondern in einem bestimmten Abstand von der Austrittsöffnung der Düse eine minimale Temperatur erreicht.

Der Abfall der Temperatur ist korreliert mit einem Ansteigen der Machzahl, die das Verhältnis der örtlichen Strömungsgeschwindigkeit zur örtlichen Schallgeschwindigkeit angibt. Die maximale oder terminale Machzahl wird im selben Abstand von der Austrittsöffnung der Düse erreicht wie die minimale Temperatur.

Die Temperatur des Trägergases wird dabei in üblicher Weise aus der Breite der Geschwindigkeitsverteilung der Trägergasteilchen bestimmt. Für mehratomige Trägergasteilchen können außer dieser "Translationstemperatur" weitere Temperaturen aus der Besetzung der Rotations- oder Schwingungsniveaus ermittelt werden, die unter Umständen von der Translationstemperatur und voneinander abweichen können. Alle diese Temperaturen erreichen aber in im wesentlichen demselben Abstand von der Austrittsöffnung der Düse ihr Minimum.

Ebenso wie für die Trägergasteilchen lassen sich auch für die Probenmoleküle verschiedene Temperaturen definieren, die sich voneinander und von denen des Trägergases unterscheiden können. Auch diese Temperaturen der Probenmoleküle nehmen ab im wesentlichen demselben Abstand von der Austrittsöffnung der Düse wie die Temperaturen des Trägergases im wesentlichen nicht mehr weiter ab.

Im folgenden wird daher nicht mehr zwischen den unterschiedlich definierten Temperaturen des Trägergases bzw. der Probenmoleküle unterschieden, sondern der Begriff "die Temperatur" als Sammelbegriff für die Translations-, Rotations- und Schwingungstemperaturen verwendet.

Das Gebiet des Trägergasstrahls zwischen der Austrittsöffnung der Düse und dem Abstand, bei dem die minimale Temperatur erreicht wird, wird als Kontinuumsgebiet bezeichnet. Das sich an das Kontinuumsgebiet zu größeren Abständen von der Austrittsöffnung der Düse hin anschließende Gebiet des Trägergasstrahls wird als Molekularstrahlgebiet bezeichnet.

Die Selektivität der Photoionisation nimmt wie die Empfindlichkeit mit sinkender Temperatur der Probenmoleküle im Ionisationsbereich des Trägergasstrahles zu und ist daher im Molekularstrahlgebiet gegenüber dem Kontinuumsgebiet erhöht, läßt sich aber durch Verschieben des Ionisationsbereiches innerhalb des Molekularstrahlgebietes nicht weiter verbessern.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens zum Nachweisen von Probenmolekülen ist im wesentlichen proportional zur Dichte der Probenmoleküle und nimmt aufgrund der Divergenz des Trägergasstrahls mit wachsendem Abstand (x) von der Austrittsöffnung der Düse im wesentlichen reziprok zum Quadrat des Abstands x ab.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Konzept lassen sich bestmögliche Selektivität und Empfindlichkeit des Nachweisverfahrens erreichen, indem für den Trägergasstrahl die (beispielsweise vom Durchmesser der Düse und von dem über der Düse anliegenden Druck abhängige) Lage und Ausdehnung des Kontinuumsgebietes und des Molekularstrahlgebietes sowie die Lage der Grenze zwischen denselben ermittelt und die Probenmoleküle nahe dieser Grenze ionisiert werden.

Dadurch wird die für eine selektive Photoionisation erforderliche möglichst starke Abkühlung der Probenmoleküle erhalten, ohne daß dabei die Dichte des Trägergases und damit der Probenmoleküle aufgrund der Divergenz des Trägergasstrahls mehr als unvermeidbar abnimmt.

Bei einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Abstand (x_T) der Grenze zwischen dem Kontinuumsgebiet und dem Molekularstrahlgebiet von der Austrittsöffnung der Düse ermittelt und werden die Probenmoleküle in einem Abstand (x) von der Austrittsöffnung der Düse zwischen ungefähr $0,5 x_T$ und ungefähr $3 x_T$ ionisiert. Die Ermittlung des Abstands x_T kann dabei experimentell oder theoretisch aufgrund von gasdynamischen Überlegungen erfolgen.

Als besonders vorteilhaft erweist es sich, wenn die Probenmoleküle in einem Abstand (x) von der Austrittsöffnung der Düse zwischen ungefähr $0,8 x_T$ und ungefähr $2 x_T$, vorzugsweise zwischen ungefähr $0,9 x_T$ und ungefähr $1,5 x_T$, ionisiert werden.

Der Abstand (x_T) der Grenze zwischen dem Kontinuumsgebiet und dem Molekularstrahlgebiet des Trägergasstrahls von der Austrittsöffnung der Düse nimmt mit dem Durchmesser der Austrittsöffnung und mit dem über der Düse anliegenden Druck zu. Mit zunehmenden

dem Druck und Durchmesser der Austrittsöffnung nimmt jedoch auch der Massenstrom durch die Düse zu, so daß es zunehmend schwerer wird, ein ausreichendes Vakuum aufrechtzuerhalten. Es ist daher von Vorteil, den Druck über der Düse und den Durchmesser der Austrittsöffnung so zu wählen, daß die Grenze zwischen dem Kontinuumsgebiet und dem Molekularstrahlgebiet des Trägergasstrahls und damit der Ionisationsbereich in einem mittleren Abstand von der Austrittsöffnung der Düse von weniger als ungefähr 7 cm, vorzugsweise weniger als ungefähr 3 cm angeordnet ist.

Für die Aufrechterhaltung eines möglichst guten Vakuums ist es ferner vorteilhaft, wenn mittels einer getakteten Düse ein gepulster Trägergasstrahl erzeugt wird.

Besonders günstig ist es, wenn ein gepulster Trägergasstrahl mit einem Puls-Pause-Verhältnis von kleiner als ungefähr 0,15, vorzugsweise kleiner als ungefähr 0,05 erzeugt wird.

Ferner ist es von Vorteil, wenn das elektrische Ziehfeld mittels einer rüsselförmigen Ziehelektrode erzeugt wird, deren Außendurchmesser kleiner als der doppelte Abstand zwischen der Austrittsöffnung der Düse und dem Ionisationsbereich ist. Eine solche rüsselförmige Ziehelektrode erlaubt es, eine Eintrittsöffnung der Ziehelektrode auch bei kleinem Abstand zwischen dem Ionisationsbereich und der Austrittsöffnung der Düse in unmittelbarer Nähe des Ionisationsbereiches anzuordnen, so daß die Probenmoleküle längs der Achse des Massenspektrometers in dasselbe gezogen und die von den Probenmolekülen zwischen dem Ionisationsort und der Eintrittsöffnung der Ziehelektrode zurückzulegenden Strecken kurz gehalten werden können, um Störungen durch Wechselwirkung mit Trägergasteilchen oder anderen Probenmolekülen, die zu Streuung, Ladungsaustausch oder Fragmentierung führen können, weitgehend zu vermeiden.

Um eine Verzerrung des elektrischen Ziehfeldes durch die Düse auch bei kleinem Abstand zwischen der Düse und einer das elektrische Ziehfeld erzeugenden Ziehelektrode zu vermeiden, ist es von Vorteil, wenn das elektrische Ziehfeld durch eine zwischen der Düse und der Ziehelektrode angeordnete elektrostatische Abschirmung abgeschirmt wird.

Der Abschirmungseffekt kommt am besten zum Tragen, wenn die elektrostatische Abschirmung die Ziehelektrode umschließt.

Vorteilhafterweise umschließt die elektrostatische Abschirmung die Ziehelektrode rotationssymmetrisch zu deren Längsachse. In diesem Fall kann ein zu der Längsachse der Ziehelektrode rotationssymmetrisches elektrisches Ziehfeld erzeugt werden, das alle erzeugten Probenmoleküle auf diese Längsachse zu beschleunigt.

Ferner ist es günstig, wenn die elektrostatische Abschirmung Trägergasteilchen weitgehend durchläßt, indem sie beispielsweise als Gitter ausgebildet ist. Dadurch verringert sich die Gefahr, daß neutrale Trägergasteilchen nach Reflexion an der elektrostatischen Abschirmung unerwünschterweise in den Bereich zwischen dem Trägergasstrahl und der Ziehelektrode oder in die Ziehelektrode gelangen.

Um das gesamte elektrische Ziehfeld vor einer durch die Düse verursachten Verzerrung zu schützen, ist es günstig, wenn die elektrostatische Abschirmung zusätzlich eine zusammen mit der Ziehelektrode das Ziehfeld erzeugende Gegenelektrode umschließt.

Eine unerwünschte Streuung von Trägergasteilchen in den Bereich zwischen dem Trägergasstrahl und der

Ziehelektrode oder in die Ziehelektrode hinein kann ferner vorteilhafterweise dadurch verhindert werden, daß der Trägergasstrahl durch eine Eintrittsöffnung in die elektrostatische Abschirmung eintritt und durch eine Austrittsöffnung aus der elektrostatischen Abschirmung austritt.

Von Vorteil ist es, wenn mittels einer zu der Ziehelektrode im wesentlichen symmetrischen Gegenelektrode ein zu einer durch die Achse des Trägergasstrahls verlaufenden Ebene im wesentlichen antisymmetrisches Ziehfeld erzeugt wird.

Günstig ist es, wenn das Ziehfeld mittels einer Gegenelektrode mit einer Eintrittsöffnung erzeugt wird und bei der Ionisation der Probenmoleküle freiwerdende Elektronen von dem Ziehfeld durch die Eintrittsöffnung in die Gegenelektrode hineingezogen werden. Dadurch wird weitgehend verhindert, daß diese Elektronen, die auf die Gegenelektrode zu beschleunigt werden, aus der Oberfläche der Gegenelektrode Atome oder Ionen heraus schlagen, die selbst ins Massenspektrometer gelangen, Trägergasteilchen ionisieren und damit den Nachweis der Probenmoleküle stören könnten.

Ferner ist es vorteilhaft, wenn das elektrische Ziehfeld die Probenmoleküle aus dem Ionisationsbereich auf Bahnen führt, die sich im wesentlichen in einem gemeinsamen Schnittpunkt auf der Längsachse der Ziehelektrode im Inneren der Ziehelektrode schneiden. Dadurch ist gewährleistet, daß die Bahnen der Probenmoleküle sämtlich durch einen räumlich eng begrenzten Bereich verlaufen, von dem aus sie, erforderlichenfalls mittels einer geeigneten Ionenoptik, in das Massenspektrometer weitergeleitet werden können.

Für eine optimale ionenoptische Abbildung ist es von Vorteil, wenn die Ionisation der Probenmoleküle in einem Bereich auf oder nahe der Achse des Massenspektrometers erfolgt.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn Teilchen, deren Bahnen nicht durch den Schnittpunkt verlaufen, mittels einer Blende vom Massenspektrometer ferngehalten werden. Auf diese Weise wird eine Verschlechterung des Vakuums im Massenspektrometer durch eindiffundierende neutrale Trägergasteilchen oder Probenmoleküle verhindert und werden Störungen durch aufgrund von Streuung von ihrer vorgesehenen Bahn abweichenden Probenmolekülen vermieden.

Ist vorteilhafterweise vorgesehen, daß eine zu der Ziehelektrode koaxiale Feldformelektrode auf Massepotential die Krümmung von Äquipotentialflächen des Ziehfeldes zwischen dem Ionisationsbereich und der Ziehelektrode vergrößert, so wird durch diese Maßnahme erreicht, daß auch Probenmoleküle aus dem Randbereich des sich in Richtungen senkrecht zur Längsachse der Ziehelektrode erstreckenden Ionisationsbereichs zur Eintrittsöffnung der Ziehelektrode hin beschleunigt werden.

Die Divergenz des in das Massenspektrometer eintretenden Ionenstrahls wird weiter verringert, wenn die ins Massenspektrometer gezogenen Probenmoleküle mittels einer Ionenoptik auf zu der Achse des Massenspektrometers im wesentlichen parallele Bahnen gelenkt werden.

Eine solche Parallelisierung der Bahnen der Probenmoleküle ist in besonders einfacher Weise möglich, wenn das elektrische Ziehfeld die Probenmoleküle aus dem Ionisationsbereich auf Bahnen führt, die sich im wesentlichen in einem gemeinsamen Schnittpunkt auf der Längsachse der Ziehelektrode im Inneren der Ziehelektrode schneiden, und die Ionenoptik so zwischen

der Ziehelektrode und dem Massenspektrometer angeordnet wird, daß ihr Brennpunkt mit dem Schnittpunkt der Bahnen der Probenmolekülonen übereinstimmt, da eine Ionenoptik sich durch den Brennpunkt der Ionenoptik bewegendende Ionen auf zu ihrer Ionenoptischen Achse parallele Bahnen lenkt.

Über die Art des zur Detektion der Ionenmassen verwendeten Massenspektrometers wurden bislang keine näheren Angaben gemacht.

Grundsätzlich ist es möglich, ein beliebiges Massenspektrometer zur Analyse der Ionenmassen heranzuziehen.

Besonders günstig ist es jedoch, wenn ein Reflekttron als Massenspektrometer verwendet wird. Ein solches Reflekttron ist ein Flugzeit-Massenspektrometer, bei dem die eintretenden Ionen zunächst einen feldfreien Bereich mit konstanter Geschwindigkeit durchqueren, darauf in einem Bremsfeld abgebremst werden, bis sich ihre Bewegungsrichtung an einem Umkehrpunkt umkehrt und die Ionen wieder beschleunigt werden, so daß sie das Bremsfeld mit ihrer ursprünglichen Geschwindigkeit, jedoch in umgekehrter Richtung verlassen, und die Ionen schließlich, nachdem sie wiederum den feldfreien Bereich mit konstanter Geschwindigkeit durchquert haben, von einem Detektor erfaßt werden.

Das Prinzip des Reflekttrons bietet den Vorteil, daß Ionen mit gleicher Masse, jedoch bei Eintritt in das Reflekttron unterschiedlicher Geschwindigkeit im wesentlichen dieselbe Flugzeit von einer Eintrittsöffnung des Massenspektrometers bis zu dem Detektor benötigen. Solche Ionen, die eine höhere Eintrittsgeschwindigkeit aufweisen, benötigen zwar eine kürzere Zeit zum Durchqueren der feldfreien Bereiche, verweilen dafür jedoch eine längere Zeit in dem Bremsfeld, da sie mit derselben Verzögerung wie die anfangs langsameren Ionen, aber von einer höheren Eintrittsgeschwindigkeit aus abgebremst werden.

Bei geeigneter Abstimmung der in dem feldfreien Bereich zu durchquerenden Strecke auf die Stärke des Bremsfeldes läßt sich erreichen, daß die gesamte Flugzeit für einen Bereich der Eintrittsgeschwindigkeit der Ionen nur noch geringfügig von dieser abhängt. Dadurch läßt sich eine hohe Massenauflösung auch dann erreichen, wenn der Ionisationsbereich eine große Ausdehnung aufweist, so daß die Probenmolekülonen unterschiedliche Energien aus dem Ziehfeld aufnehmen. Somit kann das Ionisationsgebiet längs der Feldlinien des Ziehfeldes vergrößert werden, wodurch sich die Anzahl der ionisierten Probenmoleküle und damit die Empfindlichkeit des Verfahrens zum Nachweisen der Probenmoleküle erhöht.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, daß eine Düse aus elektrisch nicht leitendem Material verwendet wird. Eine solche Düse verzerrt das elektrische Ziehfeld weniger stark als eine Düse aus elektrisch leitendem Material.

Ferner wird die erfindungsgemäße Aufgabe auch durch eine Vorrichtung zum Nachweisen von Probenmolekülen in einem Trägergas, umfassend eine Düse zur Erzeugung eines divergenten Trägergasstrahles mittels Expansion des Trägergases in ein Vakuum, eine Einrichtung zur selektiven Ionisation der Probenmoleküle zu Probenmolekülonen in einem Ionisationsbereich des Trägergasstrahls durch Absorption von Photonen, ein Massenspektrometer und eine Einrichtung zum Erzeugen eines die Probenmolekülonen in das Massenspektrometer ziehenden elektrischen Ziehfeldes mit einer

Ziehelektrode, dadurch gelöst, daß der Ionisationsbereich nahe einer für den Trägergasstrahl ermittelten Grenze zwischen einem für den Trägergasstrahl ermittelten Kontinuumsbereich, in dem die Temperatur des Trägergases mit zunehmendem Abstand (x) von einer Austrittsöffnung der Düse abnimmt, und einem für den Trägergasstrahl ermittelten Molekularstrahlbereich, in dem die Temperatur des Trägergases mit zunehmendem Abstand (x) von der Austrittsöffnung der Düse im wesentlichen nicht weiter abnimmt, angeordnet ist.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung bietet den Vorteil, daß die Ionisation der Probenmoleküle in der Nähe der Grenze zwischen dem Kontinuumsgebiet und dem Molekularstrahlgebiet des Trägergasstrahls stattfindet, wo die für eine selektive Photoionisation erforderliche möglichst starke Abkühlung des Trägergases erhalten wird, ohne daß dabei die Dichte des Trägergases aufgrund der Divergenz des Trägergasstrahles mehr als unvermeidbar abnimmt.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind Gegenstand der Ansprüche 24 bis 37 und 40 bis 47, deren Vorteile vorstehend im Zusammenhang mit den Ansprüchen 2 bis 22 erläutert wurden.

Eine Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung gemäß Anspruch 38 bietet den Vorteil, daß von Ionen aus einer Außenfläche der Ziehelektrode herausgeschlagene und dabei ionisierte Teilchen nicht auf den Ionisationsbereich zu beschleunigt, sondern an diesem vorbeigeführt werden. Dadurch verringern sich Störeffekte, die auftreten können, wenn aus der Ziehelektrode herausgeschlagene Teilchen Trägergasteilchen ionisieren oder Trägergasteilchen oder Probenmoleküle fragmentieren.

Eine Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung gemäß Anspruch 39 bringt den Vorteil mit sich, daß unter Umständen von bei der Ionisation der Probenmoleküle freiwerdenden Elektronen aus einer Außenfläche der Gegenelektrode herausgeschlagene und dabei ionisierte Teilchen nicht auf die Ziehelektrode und den zwischen der Gegenelektrode und der Ziehelektrode angeordneten Ionisationsbereich zu beschleunigt, sondern an diesen vorbeigeführt werden. Dadurch verringern sich Störeffekte, die auftreten können, wenn von der Gegenelektrode stammende Teilchen ins Massenspektrometer gelangen, Trägergasteilchen ionisieren oder Probenmoleküle fragmentieren.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung sind Gegenstand der nachfolgenden Beschreibung sowie der zeichnerischen Darstellung eines Ausführungsbeispiels.

In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1 eine teilweise geschnittene perspektivische Darstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Nachweis von Probenmolekülen in einem Trägergas;

Fig. 2 einen Längsschnitt durch die erfindungsgemäße Vorrichtung aus Fig. 1 längs der Linie 2-2, wobei Äquipotentialflächen des elektrischen Ziehfeldes dargestellt sind;

Fig. 3 eine der Fig. 2 entsprechende Darstellung einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit einer nicht zur Ziehelektrode symmetrischen Gegenelektrode sowie ohne elektrostatische Abschirmung und Feldformelektrode;

Fig. 4 zwei mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung aus den Fig. 1 und 2 erhaltene Massenspektren für 2,5-Dichlortoluol bei zwei verschiedenen Wellenlängen der zur Ionisation verwendeten Photonen;

Fig. 5 die Abhängigkeit der Intensität des Ionensignals von dem mittleren Abstand des Ionisationsbereichs

ches von der Austrittsöffnung der Düse;

Fig. 6 die Abhängigkeit der Intensität des Ionensignals vom Kehrwert des quadratischen mittleren Abstandes des Ionisationsbereiches von der Austrittsöffnung der Düse;

Fig. 7 eine doppeltlogarithmische Darstellung der Abhängigkeit der Intensität des Ionensignals von der Konzentration der Probenmoleküle (Dichlortoluol) im Trägergas.

Eine in Fig. 1 dargestellte, als Ganzes mit 10 bezeichnete Vorrichtung zum Nachweisen von Probenmolekülen in einem Trägergas umfaßt eine Vakuumkammer 12 in Form eines Rohrkreuzes. Dieses Rohrkreuz umfaßt ein erstes Rohr 14 mit einer beispielsweise vertikal ausgerichteten Achse 15 und ein zweites Rohr 16 mit einer zu der Achse 15 senkrecht ausgerichteten Achse 17, wobei sich die Achse 15 des ersten Rohrs 14 und die Achse 17 des zweiten Rohrs 16 in einem Punkt schneiden, so daß ein dem Innenraum beider Rohre 14 und 16 zugehöriger zentraler Bereich 18 gebildet wird.

Ein sich von dem zentralen Bereich 18 nach oben erstreckender oberer Abschnitt 20 des ersten Rohrs 14 ist durch einen zu dem ersten Rohr 14 koaxialen zylindrischen Deckel 22, dessen Durchmesser den des ersten Rohrs 14 übertrifft, verschlossen.

Der Deckel 22 trägt auf seiner dem ersten Rohr 14 abgewandten Stirnseite beispielsweise vier zylindrische Haltestangen 24, deren Achsen parallel zu der Achse 15 des ersten Rohrs 14 ausgerichtet sind und die nahe des Umfangs des Deckels 22 in gleichem Abstand von der Achse 15 des ersten Rohrs 14 und in einem Winkelabstand von jeweils 90° bezüglich dieser Achse angeordnet sind. Jede der Haltestangen 24 trägt eine zu dieser koaxiale Führungsstange 26, deren Durchmesser kleiner ist als der der Haltestangen 24 und die jeweils ein Durchgangsloch eines an einer Außenwand eines zu dem ersten Rohr 14 koaxialen Klemmrings 28 angeordneten Klemmblocks 30 durchsetzen.

Die Klemmblocks 30 können auf den Führungsstangen 26 aufwärts oder abwärts gleiten und durch jeweils eine Klemmschraube 32 in ihrer vertikalen Lage fixiert werden. Durch die Führung der Klemmblocks 30 an den Führungsstangen 26 ist gewährleistet, daß sich die Klemmblocks 30 stets auf gleicher Höhe miteinander befinden und die Achse des Klemmrings 28 vertikal ausgerichtet bleibt.

Ein zu dem ersten Rohr 14 koaxialer hohlzylindrischer Balg 34 ist mit einem offenen oberen Ende gasdicht an einer Unterseite des Klemmrings 28 und mit einem offenen unteren Ende gasdicht an der Oberseite des Deckels 22 festgelegt. Die Wand des Balges 34 besteht zumindest teilweise aus elastischem, in Falten gelegtem Material, so daß durch Auseinanderziehen oder Zusammendrücken der Falten die Höhe des Balges 34 in Abhängigkeit von der Lage des Klemmrings 28 veränderbar ist.

Ferner trägt der Klemmring 28 einen zu diesem koaxialen und einen geringfügig kleineren Durchmesser als dieser aufweisenden zylindrischen Abschlußdeckel 36, der ein oberes Ende eines zu dem Abschlußdeckel 36 koaxialen und einen kleineren Durchmesser als dieser aufweisenden Halterohrs 38 verschließt, welches sich von einer Unterseite des Abschlußdeckels 36 nach unten durch den Klemmring 28, den Balg 34, eine Durchgangsöffnung in dem Deckel 22 und den oberen Abschnitt 20 des ersten Rohrs 14 erstreckt und in den zentralen Bereich 18 nahe dessen oberem Randes mündet.

An seinem unteren Ende hält das Halterohr 38 eine im Inneren desselben angeordnete Ventildüse 40. Eine einen Boden der Ventildüse 40 bildende zylindrische Austrittsplatte 42 schließt mit dem unteren Ende des Halterohrs 38 bündig ab und verschließt dieses.

Ferner weist die Austrittsplatte eine mittige Austrittsöffnung 44 der Ventildüse 40 mit einem Durchmesser von beispielsweise 0,5 mm auf.

Die Ventildüse 40 ist mittels (nicht dargestellter) Steuerleitungen mit einem (nicht dargestellten) Steuergerät verbunden, welches die Ventildüse 40 in einem einstellbaren Takt öffnen und schließen kann.

Über eine rohrförmige, zu dem Halterohr 38 koaxiale Zuführleitung 46 ist eine Eintrittsöffnung der Ventildüse 40 mit einem (nicht dargestellten) Trägergasreservoir verbunden.

Ein sich von dem zentralen Bereich 18 nach unten erstreckender unterer Abschnitt 48 des ersten Rohrs 14 ist an einem unteren Ende 50 an einen Ansaugstutzen einer (nicht dargestellten) ersten Vakuumpumpe angeschlossen.

Ein sich von dem zentralen Bereich 18 nach rechts erstreckender rechter Abschnitt 52 des zweiten Rohrs 16 wird an einem rechten Ende von einer Stirnwand 54 eines an das zweite Rohr 16 angeflanschten Reflektromassenspektrometers (Reflektron) 56 verschlossen.

Das Reflektron 56 umfaßt ein zu dem zweiten Rohr 16 koaxiales und denselben Durchmesser wie dieses aufweisendes Vakuumrohr 58, das an einem der Stirnwand 54 abgewandten Ende durch eine Endwand 60 verschlossen ist.

In der der Endwand 60 zugewandten Hälfte des Vakuumrohrs 58 ist eine Vielzahl zu dem Vakuumrohr 58 konzentrischer und einen geringfügig kleineren Durchmesser als dieses aufweisender ringförmiger Bremsselektroden 62 angeordnet.

Im Bereich der der Stirnwand 54 zugewandten Hälfte des Vakuumrohrs 58 mündet ein Pumprohr 64, dessen Achse vertikal ausgerichtet ist, in das Vakuumrohr 58. An einem unteren Ende 65 ist das Pumprohr 64 an den Ansaugstutzen einer (nicht dargestellten) zweiten Vakuumpumpe angeschlossen.

Die dem zweiten Rohr 16 zugewandte Seite der Stirnwand 54 trägt ein zu dem zweiten Rohr 16 konzentrisches und einen kleineren Durchmesser als dieses aufweisendes Detektorrohr 66, dessen in die Vakuumkammer 12 weisendes Ende geschlossen ist und einen innerhalb des Detektorrohrs 66 angeordneten ringförmigen Ionendetektor 67 hält und das an seinem dem Reflektron 56 zugewandten Ende durch die Stirnwand 54 in das Vakuumrohr 58 mündet.

Das geschlossene Ende des Detektorrohrs 66 und die Ringöffnung des ringförmigen Ionendetektors 67 werden, wie in Fig. 2 dargestellt, von einem zu dem Detektorrohr 66 koaxialen Eintrittsrohr 68 durchsetzt, das den Durchtritt eines Ionenstrahls von der Vakuumkammer 12 in das Detektorrohr 66 ermöglicht.

Ein in der Vakuumkammer 12 angeordnetes Ende des Eintrittsrohrs 68 wird von einer zu diesem koaxialen Ioneneinzellinse 69 umschlossen, welche die Form eines an beiden Enden offenen Hohlzylinders aufweist, der an dem dem Detektorrohr 66 zugewandten Ende einen nach außen abstehenden Kranz 69a und an dem dem Detektorrohr 66 abgewandten Ende einen nach innen abstehenden Kranz 69b trägt.

Die ionenoptische Achse der Ioneneinzellinse 69 fällt mit der Achse des Eintrittsrohrs 68 zusammen.

Die Ioneneinzellinse 69 wird von einem offenen Ende

eines zu dem Eintrittsrohr 66 koaxialen hohlzylindrischen Abschnittes 70 einer rüsselförmigen Ziehelektrode 71 umschlossen.

Der hohlzylindrische Abschnitt 70 weist einen Außendurchmesser von beispielsweise 1,3 cm auf und trägt einen nach innen abstehenden Kranz 72, dessen Innendurchmesser mit dem des Kranzes 69b und mit dem Innendurchmesser des Eintrittsrohrs 68 übereinstimmt und dessen Abstand von dem Kranz 69b dem Abstand des in der Vakuumkammer 12 angeordneten Endes des Eintrittsrohrs 68 von dem Kranz 69b entspricht. Dadurch ist gewährleistet, daß das elektrische Feld der Ioneneinzellinse 69 im wesentlichen antisymmetrisch zu einer senkrecht zur ionenoptischen Achse ausgerichteten, den Kranz 69b schneidenden Ebene ist.

Ferner ist innerhalb des hohlzylindrischen Abschnittes 70 eine zu diesem koaxiale Lochblende 73 angeordnet, deren kreisförmige Blendenöffnung einen Brennpunkt 74 der Ioneneinzellinse 69 enthält.

Das der Ioneneinzellinse 70 abgewandte Ende des hohlzylindrischen Abschnittes 72 wird durch eine zu diesem koaxiale kegelförmige Spitze 76 der rüsselförmigen Ziehelektrode 71 verschlossen, die eine mittige Eintrittsbohrung 78 für den Durchtritt eines Ionenstrahls aufweist, deren Durchmesser dem Durchmesser der dem hohlzylindrischen Abschnitt 72 abgewandten Stirnfläche der kegelförmigen Spitze 76 entspricht.

Ferner wird der hohlzylindrische Abschnitt 72 der Ziehelektrode 71 von einer hohlzylindrischen, einen den Außendurchmesser des hohlzylindrischen Abschnittes 72 geringfügig übertreffenden Innendurchmesser aufweisenden Feldformelektrode 80 umschlossen.

Wie in Fig. 1 dargestellt, wird ein sich von dem zentralen Bereich 18 der Vakuumkammer 12 nach links erstreckender linker Abschnitt 82 des zweiten Rohres 16 an einem linken Ende durch einen zylindrischen Dekkel 84 verschlossen.

Die der Vakuumkammer 12 zugewandte Innenseite des Deckels 84 trägt einen zu dem zweiten Rohr 16 und damit auch zu der Ziehelektrode 71 koaxialen hohlzylindrischen Abschnitt 86 einer Gegenelektrode 88, der denselben Durchmesser wie der hohlzylindrische Abschnitt 72 der Ziehelektrode 74 aufweist, wie in Fig. 2 dargestellt.

An einem dem Deckel 82 abgewandten Ende wird der hohlzylindrische Abschnitt 86 durch eine kegelförmige Spitze 90 der Gegenelektrode 88 verschlossen. Die kegelförmige Spitze 90 ist in ihrem Aufbau mit der kegelförmigen Spitze 76 der Ziehelektrode 74 identisch und weist daher ebenfalls eine mittige Bohrung 92 auf, deren Durchmesser dem Durchmesser der dem hohlzylindrischen Abschnitt 86 abgewandten Stirnfläche der kegelförmigen Spitze 90 entspricht.

Auch der hohlzylindrische Abschnitt 86 der Gegenelektrode 88 wird von einer zu diesem konzentrischen hohlzylindrischen Feldformelektrode 94 umschlossen, deren Durchmesser der Feldformelektrode 80 entspricht.

Die kegelförmige Spitze 76 der Ziehelektrode 74 und die kegelförmige Spitze 90 der Gegenelektrode 88 sind zueinander symmetrisch bezüglich der Achse 15 des ersten Rohres 14 angeordnet.

Die Ziehelektrode 71, die Gegenelektrode 88 und die Feldformelektroden 80 und 94 werden von einer zu diesen koaxialen, hohlzylindrischen elektrostatischen Abschirmung 96 umschlossen, die sich an dem Deckel 84

und an dem Boden des Eintrittsrohrs 66 abstützt und deren Mantel von einem Gitter aus einem leitfähigen Material gebildet wird.

Innerhalb des zentralen Bereichs 18 weist die elektrostatische Abschirmung 96 eine der Ventildüse 40 zugewandte, im wesentlichen kreisförmige, zu der Achse 15 des ersten Rohres 14 konzentrische Eintrittsöffnung 98 für einen Trägergasstrahl, eine dem unteren Abschnitt 48 des ersten Rohres 14 zugewandte, im wesentlichen kreisförmige, ebenfalls zu der Achse 15 des ersten Rohres 14 konzentrische Austrittsöffnung 100 für einen Trägergasstrahl, eine im wesentlichen kreisförmige, zu einer sowohl auf der Achse 15 des ersten Rohres 14 als auch auf der Achse 17 des zweiten Rohres 16 senkrecht ausgerichteten Achse 106 konzentrische Eintrittsöffnung 102 für einen Laserstrahl sowie eine dieser gegenüberliegende, im wesentlichen kreisförmige, ebenfalls zu der Achse 106 konzentrische Austrittsöffnung 104 für einen Laserstrahl auf.

Die Achse 106 bildet die optische Achse eines gepulsten Lasers 108, der außerhalb der Vakuumkammer 12 angeordnet ist und dessen Laserstrahl 110 ein Fenster 112 in einer Wand der Vakuumkammer 12 durchsetzt, nachdem er von einer zwischen dem Laser 108 und dem Fenster 112 auf der optischen Achse 106 angeordneten Linse 114 auf deren Brennpunkt 116, der im Schnittpunkt der Achsen 15, 17 und 106 angeordnet ist, fokussiert worden ist. Nach Durchlaufen des Brennpunktes 116 tritt der nunmehr divergente Laserstrahl 110 durch ein dem ersten Fenster 112 gegenüberliegendes zweites Fenster 118 wieder aus der Vakuumkammer 12 aus.

Der gepulste Laser 108 ist über das (nicht dargestellte) Steuergerät der Ventildüse 40 steuer- und mit der Ventildüse 40 synchronisierbar.

Ferner ist der Laser 108 in einem gewissen Wellenlängenbereich, beispielsweise von 210 bis 400 nm, durchstimmbar und liefert eine Pulsenergie von beispielsweise 1 bis 3 mJ bei einer Leistungsdichte von typischerweise ungefähr 10^6 W/cm².

Mittels der erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Nachweis von Probenmolekülen in einem Trägergas wird das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt durchgeführt:

Zunächst werden die Vakuumkammer 12 mittels der ersten Vakuumpumpe und das Vakuumrohr 58 mittels der zweiten Vakuumpumpe bis auf einen Druck von typischerweise jeweils 10^{-4} Pa (10^{-6} mbar) evakuiert.

In dem (nicht dargestellten) Trägergasreservoir wird ein mit den nachzuweisenden Probenmolekülen (beispielsweise 2,5-Dichlortoluol) beladenes Trägergas (beispielsweise Argon) bereitgestellt. Das Trägergas füllt daraufhin die rohrförmige Zuführleitung 46.

Nun wird von dem (nicht dargestellten) Steuergerät gleichzeitig die Ventildüse 40 geöffnet. Daraufhin strömt das unter dem Druck P_0 (beispielsweise $1,013 \times 10^5$ Pa (1 atm)) in der Zuführleitung 46 stehende Trägergas durch die Austrittsöffnung 44 der Ventildüse 40 mit dem Durchmesser D (beispielsweise 0,5 mm) in die Vakuumkammer 12 aus, wodurch in der Vakuumkammer 12 ein sich kegelförmig erweiternder, zu der Achse 15 des ersten Rohres 14 koaxialer Trägergasstrahl 120 erzeugt wird.

Dieser Trägergasstrahl 120 umfaßt ein Kontinuumsgebiet 122, das sich von der Austrittsöffnung 44 bis zu einem Abstand x_T von der Austrittsöffnung 44 erstreckt, sowie ein sich an das Kontinuumsgebiet 122 zu größeren Abständen x von der Austrittsöffnung 44 hin anschließendes Molekularstrahlgebiet 124.

Das Kontinuumsgebiet 122 ist dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb dieses Gebietes die Temperatur des Trägergasstrahles und damit der Probenmoleküle mit wachsendem Abstand x abnimmt. Für die Anwendung der resonanzverstärkten Multiphotonenionisation ist diese Abkühlung der Probenmoleküle erwünscht, da erst bei Temperaturen um 1 K für die Translation und wenige K für die Rotation die Probenmoleküle mit hinreichender Selektivität resonant angeregt werden.

Ab einem bestimmten Abstand x_T ist jedoch die minimale Temperatur sowohl der Trägergasteilchen als auch der Probenmoleküle erreicht. In dem durch konstante Temperatur charakterisierten Molekularstrahlgebiet 124 verändert sich mit zunehmendem Abstand x von der Austrittsöffnung 44 nur noch die Dichte des Trägergasstrahles 120, und zwar nimmt diese aufgrund der kegelförmigen Divergenz des Trägergasstrahles 120 reziprok zum Quadrat des Abstandes x ab.

Eine solche Abnahme der Dichte des Trägergases und damit der Probenmoleküle ist jedoch unerwünscht, da die Empfindlichkeit des Nachweises im wesentlichen proportional zur Dichte der nachzuweisenden Moleküle ist.

Ab dem Abstand x_T wird der Trägergasstrahl 120 folglich für analytische Zwecke immer ungeeigneter.

Optimale Verhältnisse herrschen dagegen beim Abstand x_T , so daß die Ionisation der Probenmoleküle günstigerweise in einem Bereich um diesen Abstand herum vorgenommen wird.

Dazu werden der Klemmring 28 und damit der Abschlußdeckel 36, das Halterohr 38 und letztlich die Ventildüse 40 in vertikaler Richtung verschoben, bis der Brennpunkt 116 des Laserstrahls 110 ungefähr den Abstand x_T von der Austrittsöffnung 44 der Ventildüse 40 aufweist oder, anders ausgedrückt, ein den Brennpunkt 116 umgebender Ionisationsbereich 126 nahe an der Grenze zwischen dem Kontinuumsgebiet 122 und dem Molekularstrahlgebiet 124 des Trägergasstrahles 120 zu liegen kommt.

Die Düse 40 kann so weit nach unten verschoben werden, bis sie die elektrostatische Abschirmung 96 nahezu berührt. Weist diese einen Außendurchmesser von beispielsweise 4 cm auf, kann der Abstand zwischen der Austrittsöffnung 44 der Düse 44 und dem Brennpunkt 116 bis auf nahezu 2 cm verringert werden.

Der optimale Abstand x_T kann entweder durch Verschieben der Ventildüse 40 und Beobachtung der Änderungen des vom Reflektor 56 erzeugten Ionensignals experimentell ermittelt oder mittels der folgenden theoretischen gasdynamischen Überlegungen abgeschätzt werden:

Die bei der Expansion durch die Düse 40 maximal erreichbare terminale Machzahl M_T hängt nach Anderson und Fenn für einatomige Gase wie Argon wie folgt von dem Düsendurchmesser D (in cm) und dem Druck P_0 über der Düse (in atm) ab (siehe beispielsweise S.R. Goates und C.H. Lin, Applied Spectroscopy Reviews 25 (1989), Seiten 81 bis 126):

$$M_T = 133 (P_0 D)^{0.4} \quad (I)$$

Die Machzahl M ist das Verhältnis von örtlicher Strömungsgeschwindigkeit zu örtlicher Schallgeschwindigkeit. Sie ist mit dem Abstand x von der Austrittsöffnung 44 der Düse 40 über die Beziehung

$$M = A (x/D)^{\gamma-1} \quad (II)$$

mit dem Adiabatenexponenten $\gamma = 5/3$ und dem Proportionalitätsfaktor $A = 3,26$ für den Fall einatomiger Trägergase, wie beispielsweise Argon oder Helium verknüpft.

Der Abstand x_T , bei dem die terminale Machzahl M_T erreicht wird, entspricht dem Abstand, ab dem keine weitere Abkühlung mehr eintritt. Er wird erhalten, indem in Gleichung (II) die Machzahl M durch die terminale Machzahl M_T ersetzt und M_T durch die rechte Seite der Gleichung (I) substituiert wird. Man findet so die Beziehung:

$$x_T = 260,6 P_0^{0.6} D^{1.6},$$

wobei P_0 in atm und D in cm anzugeben sind und sich x_T in cm ergibt. Für einen über der Düse anliegenden Druck von $1,013 \times 10^5$ Pa (1 atm) und einen Düsendurchmesser D von 0,05 cm ergibt sich ein optimaler Abstand x_T von ungefähr 2,2 cm für ein einatomiges Trägergas, wie beispielsweise Argon oder Helium.

Ein solch kleiner Abstand zwischen dem Ionisationsbereich 126 und der Austrittsöffnung 44 ist mit konventionellen Massenspektrometern nicht realisierbar, da alleine die zum Absaugen der Ionen verwendeten ebenen Ionengitter bereits eine seitliche Ausdehnung von mindestens 3 cm aufweisen. Wird zusätzlich ein Skimmer angebracht, um das Vakuum in der Vakuumkammer 12 zu verbessern, so erfordert dies zusätzlichen Abstand zwischen dem Ionisationsbereich 126 und der Austrittsöffnung 44.

Hingegen ist bei der vorstehend beschriebenen Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung 10 zum Nachweis von Probenmolekülen in einem Trägergas der Abstand zwischen dem Ionisationsbereich 126 und der Austrittsöffnung 44 im wesentlichen nur durch den Radius der hohlzylindrischen elektrostatischen Abschirmung 96 nach unten beschränkt, welcher ohne weiteres auf 2 cm oder weniger reduziert werden kann. Dadurch wird es möglich, den Ionisationsbereich 126 in einem mittleren Abstand x von der Austrittsöffnung 44 der Düse 40 anzuordnen, der dem optimalen Abstand x_T entspricht oder zumindest nahekommt.

Nach einer Düsenöffnungszeit von beispielsweise 100 μ s für das Trägergas Argon hat sich der Trägergasstrahl 120 stationär ausgebildet. Nun wird von dem (nicht dargestellten) Steuergerät gleichzeitig ein Laserpuls des Lasers (108) ausgelöst und ein (nicht dargestellter) Timer zurückgesetzt und gestartet.

Die Ionisation der in dem Trägergasstrahl 120 mitgeführten Probenmoleküle erfolgt in dem den Brennpunkt 116, auf den der Laserstrahl 110 fokussiert ist, umgebenden Ionisationsbereich 126 durch Resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (REMPI), wobei jeweils ein Probenmolekül durch Absorption eines oder mehrerer Photonen mit passender Energie in einen angeregten Zustand übergeht, aus dem das Probenmolekül dann durch Absorption eines weiteren Photons (oder mehrerer weiterer Photonen) zu einem Probenmolekülion ionisiert wird.

Die Photoionisation kann auch mittels eines unfokussierten Laserstrahls erfolgen, wodurch eine Vergrößerung des Ionisationsbereichs 126 und damit der Empfindlichkeit des Nachweisverfahrens erreicht wird. Ferner erhöht sich durch eine Verringerung der Laser-Leistungsdichte im Ionisationsbereich 126 die Selektivität des Nachweises. Zu beachten ist jedoch, daß die Leistungsdichte nicht zu gering wird, um eine ausreichende Ionisationswahrscheinlichkeit der Probenmoleküle zu

gewährleisten.

Da die Probenmoleküle im Ionisationsbereich 126 sehr stark abgekühlt sind, nämlich bis auf Temperaturen um 1 K für die Translation und wenige K für die Rotation, ist die für den Übergang in den angeregten Molekülzustand erforderliche Photonenenergie scharf definiert, so daß die Wahrscheinlichkeit für den Übergang in den angeregten Zustand und damit die Wahrscheinlichkeit für die Ionisation eines Probenmoleküls sehr stark abnimmt, sobald die für den Übergang erforderliche Energie von der der eingestrahnten Photonen oder einem kleinen ganzzahligen Vielfachen davon abweicht.

Da die Übergangsenergie molekülspezifisch ist, lassen sich durch eine Veränderung der Wellenlänge des durchstimmbaren Lasers 108 beispielsweise verschiedene Isomere, die dieselbe Masse aufweisen, selektiv ionisieren.

Die so entstandenen Probenmolekülionen werden durch ein elektrisches Ziehfeld im wesentlichen senkrecht zu der Achse des Trägergasstrahls 120 aus diesem heraus- und durch die Eintrittsbohrung 78 in das Innere der Ziehelektrode 71 hineingezogen. In Fig. 2 sind einige mit 128 bezeichnete Äquipotentialflächen des elektrischen Ziehfeldes sowie einige die Äquipotentialflächen 128 schneidende Ionenbahnen 130 dargestellt.

Ein bezüglich der gemeinsamen Längsachse der Ziehelektrode 71 und der Gegenelektrode 88 rotationssymmetrisches und bezüglich einer senkrecht zu dieser Längsachse durch die Achse des Trägergasstrahls 120 verlaufenden Ebene antisymmetrisches elektrisches Ziehfeld wird dadurch erzeugt, daß die Ziehelektrode 71 und die Gegenelektrode 88 auf betragsmäßig gleiche Potentiale unterschiedlichen Vorzeichens gelegt werden.

Im folgenden wird davon ausgegangen, daß bei der Photoionisation positive Probenmolekülionen entstehen. In diesem Fall muß die Ziehelektrode 71 auf negatives und die Gegenelektrode 88 auf positives Potential gelegt werden.

Bei der Ionisation der Probenmoleküle werden Elektronen frei. Der größte Teil dieser Elektronen wird durch das elektrische Ziehfeld durch die mittige Bohrung 92 in das Innere der Gegenelektrode 88 hineingezogen, so daß sie keine Teilchen aus den Außenflächen der Gegenelektrode 88 heraus schlagen.

Da die Gegenelektrode 88 keine Außenflächen aufweist, deren Flächennormalen zur Ziehelektrode 71 hin gerichtet sind, gelangen auch von auf die Außenfläche der kegelstumpfförmigen Spitze 90 auftreffenden Elektronen aus dieser herausgeschlagene und dabei ionisierte Teilchen nicht in den Ionisationsbereich 126 oder zur Ziehelektrode 71, sondern werden vom elektrischen Ziehfeld im wesentlichen auf die elektrostatische Abschirmung 96 zu beschleunigt, so daß diese von der Gegenelektrode 88 stammenden Teilchen weder das Reflekttron 56 noch den Trägergasstrahl 120 erreichen, wo sie durch Ionisation von Trägergasteilchen oder Fragmentierung von Trägergasteilchen oder Probenmolekülen stören könnten.

Da die Ziehelektrode 71 keine Außenflächen aufweist, deren Flächennormalen zum Ionisationsbereich 126 hin gerichtet sind, gelangen von auf die Außenfläche der kegelstumpfförmigen Spitze 90 auftreffenden Ionen aus dieser herausgeschlagene und dabei ionisierte Teilchen nicht in den Ionisationsbereich 126, sondern werden vom elektrischen Ziehfeld im wesentlichen auf die elektrostatische Abschirmung 96 zu beschleunigt, so daß diese von der Ziehelektrode 71 stammenden Teil-

chen nicht den Trägergasstrahl 120 erreichen, Ionisationsbereich 126, sondern werden vom elektrischen Ziehfeld im wesentlichen auf die elektrostatische Abschirmung 96 zu beschleunigt, so daß diese von der Ziehelektrode 71 stammenden Teilchen nicht den Trägergasstrahl 120 erreichen, wo sie durch Ionisation von Trägergasteilchen oder Fragmentierung von Trägergasteilchen oder Probenmolekülen stören könnten.

Die auf Massepotential liegenden Feldformelektroden 80 und 94 bedingen, daß sich die Äquipotentialflächen 128 zwischen der Ziehelektrode und der Feldformelektrode 94 bzw. zwischen der Gegenelektrode 88 und der Feldformelektrode 94 zusammendrängen und nur im Bereich der kegelstumpfförmigen Spitzen 76 bzw. 90 auseinanderlaufen können. Daraus resultiert eine starke Krümmung der Äquipotentialflächen 128 im Bereich der gemeinsamen Längsachse der Ziehelektrode 71 und der Gegenelektrode 88, was den Vorteil hat, daß die Ionenbahnen 130 von Probenmolekülionen aus dem Randbereich des Ionisationsbereiches 126 stark gegen diese Längsachse geneigt sind, so daß auch diese Probenmolekülionen durch die Eintrittsbohrung 78 ins Innere der Ziehelektrode gelangen.

Aufgrund der Rotationssymmetrie des elektrischen Ziehfeldes schneiden sich die Ionenbahnen 130 in einem gemeinsamen Schnittpunkt auf der Längsachse der Ziehelektrode 71 im Inneren derselben. Die elektrostatische Abschirmung 96 verhindert, daß die Düse 40 die Rotationssymmetrie des Ziehfeldes stört.

Der Vorteil der Verwendung einer elektrostatischen Abschirmung 96, einer zu der Ziehelektrode 71 symmetrischen Gegenelektrode 88 und von Feldformelektroden 80 und 94 wird besonders deutlich aus einem Vergleich der Fig. 2 mit der Fig. 3, die einen Längsschnitt durch eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung 10 zeigt, bei der auf die elektrostatische Abschirmung 96 und die Feldformelektroden 80 und 94 verzichtet und eine nicht zur Ziehelektrode 71 symmetrische Gegenelektrode 88 in Form einer Kreisscheibe verwendet wurde und die im übrigen mit der vorstehend beschriebenen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung 10 übereinstimmt.

Deutlich ist zu erkennen, daß die Äquipotentiallinien 128 in Fig. 3 nicht rotationssymmetrisch verlaufen. Infolgedessen sind auch die Ionenbahnen 130 nicht symmetrisch um die Längsachse der Ziehelektrode 71 angeordnet, was unter Umständen dazu führen kann, daß die Probenmolekülionen den Ionendetektor 67 des Reflektrons 56 oder gar das Eintrittsrohr 68 des Reflektrons 56 nicht erreichen.

Bei der in den Fig. 1 und 2 dargestellten Ausführungsform wird dagegen durch entsprechende Ausbildung des elektrischen Ziehfeldes erreicht, daß sich die Ionenbahnen 130 im wesentlichen in einem Punkt auf der Längsachse der Ziehelektrode 71, und zwar in dem Brennpunkt 74 der Ioneneinzellinse 69, schneiden. Die durch den Brennpunkt 74 verlaufenden Ionenbahnen 130 werden in ihrem weiteren Verlauf durch das elektrische Feld der Ioneneinzellinse 69, das in Fig. 2 durch die Darstellung einiger Äquipotentialflächen 131 veranschaulicht ist, zu der Achse des Eintrittsrohres 68 und damit zur Achse des Reflektrons 56 parallelisiert.

Durch die Lochblende 73 werden solche Probenmolekülionen, deren Bahnen nicht durch den Brennpunkt 74 verlaufen und die daher von der Ioneneinzellinse 69 nicht zu der Achse des Reflektrons 56 parallelisiert würden, vom Eintrittsrohr 68 des Reflektrons 56 ferngehalten. Ferner sorgt die Lochblende 73 auch dafür, daß nur

wenige neutrale Teilchen aus dem Trägergasstrahl 120 oder aus dem Restgas der Vakuumkammer 12 durch die Ziehelektrode 71 in das Reflekttron 56 gelangen und das in diesem erzeugte Vakuum verschlechtern können.

Die näherungsweise Parallelisierung der Ionenbahnen 130 durch die Ioneneinzellinse 69 erlaubt es, die Ausdehnung des Ionisationsbereichs 126 sowohl längs der Achse des Trägergasstrahls 120 als auch längs der optischen Achse 106 des Laserstrahls 110 zu vergrößern und damit die Empfindlichkeit der Vorrichtung 10 zu erhöhen, ohne eine zu starke Divergenz des durch das Eintrittsrohr 68 in das Reflekttron 56 gelangenden Ionenstrahls in Kauf nehmen zu müssen.

Die durch das Eintrittsrohr 68 in das Reflekttron 56 gelangten Probenmolekülionen durchqueren zunächst mit konstanter Geschwindigkeit das Detektorrohr 66 und einen feldfreien Bereich in der der Vakuumkammer 12 zugewandten Hälfte des Vakuumrohres 58. Die zum Durchfliegen dieser Strecke benötigte Zeit verhält sich reziprok zu der Geschwindigkeit, die die Probenmolekülionen durch Beschleunigung im elektrischen Ziehfeld erlangt haben, und steigt demnach mit wachsender Masse der Probenmolekülionen an.

Nach Durchfliegen der feldfreien Strecke gelangen die Probenmolekülionen in den Bereich zwischen den Bremsselektroden 62, die auf mit zunehmender Entfernung von der Vakuumkammer 12 stufenweise von jeweils einer Bremsselektrode 62 zur benachbarten Bremsselektrode 62 ansteigenden positiven Potentialen liegen, so daß die Bremsselektroden 62 zusammen ein elektrisches Bremsfeld für die eintreffenden Probenmolekülionen erzeugen.

In diesem elektrischen Bremsfeld werden die Probenmolekülionen abgebremst, bis sie Umkehrpunkte erreichen, von denen aus sie in Richtung auf das Detektorrohr 66 wieder beschleunigt werden und das Bremsfeld mit derselben Geschwindigkeit, mit der sie in dasselbe eingetreten sind, wieder verlassen, jedoch in umgekehrter Richtung. Die Verweildauer in dem elektrischen Bremsfeld steigt wiederum mit wachsender Masse der Probenmolekülionen an.

Da die Probenmolekülionen im allgemeinen kleine, jedoch nicht verschwindende Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Achse des Reflekttrons 56 aufweisen, werden die Ionenbahnen 130 nicht exakt in sich zurückreflektiert, sondern gelangen die Probenmolekülionen nach erneutem Durchqueren des feldfreien Bereichs in der dem Vakuumrohr 12 zugewandten Hälfte des Vakuumrohres 58 und in dem Detektorrohr 66 mit konstanter Geschwindigkeit zu dem Ionendetektor 67, der ein dem momentanen Ionenfluß proportionales, zeitaufgelöstes elektrisches Ionensignal liefert. Durch Zuordnung dieses Ionensignals zu der mit Hilfe des Timers ermittelten seit der Auslösung des Laserpulses verstrichenen Zeit läßt sich die Abhängigkeit des Ionensignals von der gesamten Flugzeit der Probenmolekülionen bestimmen. Die gesamte Flugzeit eines Probenmolekülions ist proportional zur Wurzel aus seiner Masse.

Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses werden die für zahlreiche Düsentakts oder Laserpulse ermittelten zeitlichen Verläufe des Ionensignals gemittelt. Fig. 4 zeigt ein auf diese Weise mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung 10 für 2,5-Dichlortoluol erhaltenes resonantes Ionensignal-Flugzeit-Spektrum 132 und ein ebenfalls für 2,5-Dichlortoluol erhaltenes nichtresonantes Ionensignal-Flugzeit-Spektrum 134.

Das resonante Spektrum 132 wurde bei einer Laser-

Wellenlänge von 279,6 nm aufgenommen, bei der die Ionisationswahrscheinlichkeit für 2,5-Dichlortoluol hoch ist. Die ionisierten Probenmolekülionen erzeugen im Ionendetektor 67 ein Ionensignal mit deutlich sichtbaren Spitzen bei drei verschiedenen Flugzeiten, die den Molekülionenmassen 160, 162 bzw. 164 atomare Einheiten zugeordnet werden können. Diese Massen entsprechen 2,5-Dichlortoluol mit zwei Cl-Atomen des Isotops ^{35}Cl (160 atomare Einheiten), je einem Cl-Atom der Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl (162 atomare Einheiten) bzw. zwei Cl-Atomen des Isotops ^{37}Cl (164 atomare Einheiten).

Das nichtresonante Spektrum 134 wurde bei einer Laserwellenlänge von 279,5 nm aufgenommen. Aufgrund der Schärfe des optischen Übergangs im Probenmolekül ist die Ionisationswahrscheinlichkeit für 2,5-Dichlortoluol bei dieser Wellenlänge bereits verschwindend gering, so daß praktisch keine Probenmoleküle ionisiert werden und das vom Ionendetektor 67 gelieferte Ionensignal lediglich dem Untergrundrauschen entspricht.

Durch die Kombination von selektiver Ionisation und Massenbestimmung können somit sowohl Isomere als auch Isotope getrennt voneinander nachgewiesen werden. Dies ist von entscheidender Bedeutung, da sich die Isomere organischer Verbindungen beispielsweise hinsichtlich ihrer Toxizität deutlich voneinander unterscheiden können.

Durch die systematische Aufnahme von Spektrenbibliotheken von für eine bestimmte Anwendung relevanten Gasmischungen können Laser-Wellenlängen ermittelt werden, bei denen die nachzuweisenden Probenmolekülsorten hinreichend empfindlich und interferenzfrei gemessen werden können. Dadurch können solche Wellenlängen zur Photoionisation ausgewählt werden, die im Durchstimmbereich des zur Verfügung stehenden Lasersystems liegen.

In Verbindung mit einem geeigneten Probenentnahme- und erforderlichenfalls Probenanreicherungssystem ist eine auf den jeweiligen Anwendungsbereich zugeschnittene erfindungsgemäße Vorrichtung 10 für zahlreiche Meßaufgaben im Bereich industrieller Prozeßführung und -kontrolle sowie im Bereich des Umweltmonitoring geeignet.

In Fig. 5 ist deutlich zu sehen, wie die Intensität eines resonanten Ionensignals mit abnehmendem mittleren Abstand x des Ionisationsbereichs 126 von der Austrittsöffnung 44 stark ansteigt. Die Quadrate geben dabei Meßpunkte wieder, die durchgezogene Linie entspricht der theoretischen Abhängigkeit proportional x^{-2} .

In Fig. 6 sind dieselben Meßpunkte (Quadrate) wie in Fig. 5 in einer Auftragung des Ionensignals über dem Kehrwert des quadratischen mittleren Abstandes des Ionisationsbereichs 126 von der Austrittsöffnung 44 dargestellt. In dieser Auftragung entspricht der theoretischen Abhängigkeit proportional x^{-2} eine Gerade. Aus der Tatsache, daß die Meßpunkte tatsächlich in guter Näherung auf einer Geraden liegen, kann geschlossen werden, daß die Erhöhung der Empfindlichkeit auf den vorstehend beschriebenen physikalischen Effekt zurückzuführen ist und nicht durch Störeffekte zunichte gemacht wird, wie beispielsweise durch stärkere Streuung an Trägergasteilchen aufgrund der bei kürzeren Abständen x höheren Dichte des Trägergasstrahls 120.

Fig. 7 schließlich zeigt die Abhängigkeit eines resonanten Ionensignals von der Konzentration der Proben-

moleküle in doppeltlogarithmischer Auftragung für Dichlortoluol bei einem Abstand x des Ionisationsbereiches 126 von der Austrittsöffnung 44 der Düse 40 von 2,5 cm. Die mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung 10 erreichte Nachweisgrenze liegt bei 0,1 ppb bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von eins und einer Meßzeit von 10 s, im Vergleich zu 17 ppb mit einer Meßanordnung gemäß dem Stand der Technik (siehe Cool et al, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97 (1993), S. 1516).

Ferner ist aus Fig. 7 zu entnehmen, daß die erfindungsgemäße Vorrichtung 10 einen quantitativen Nachweis der Probenmoleküle in einem sehr weiten Konzentrationsbereich, der mindestens vier Größenordnungen umfaßt, erlaubt.

Das Reflekttron 56 ist zur Erzielung einer hohen Massenauflösung besonders geeignet, da es die Flugzeitunterschiede zwischen Probenmolekülonen, die dieselbe Masse aufweisen, jedoch in unterschiedlichem Abstand von der Ziehelektrode 71 ionisiert werden und daher unterschiedliche Energien aus dem elektrischen Ziehfeld aufnehmen, minimiert.

Diejenigen Probenmolekülonen, deren Ionisationsorte weiter von der Ziehelektrode 71 entfernt liegen und die daher von dem Ziehfeld auf eine höhere Geschwindigkeit beschleunigt werden, legen nämlich die Strecken in den feldfreien Bereichen des Reflektrons 56 in kürzerer Zeit zurück als diejenigen Probenmolekülonen, deren Ionisationsorte näher an der Ziehelektrode 71 liegen. Dafür verweilen sie aber längere Zeit in dem von den Bremsselektroden 62 erzeugten Bremsfeld, da sie mit derselben Verzögerung wie die langsameren Probenmolekülonen von einer höheren Anfangsgeschwindigkeit bis auf die Geschwindigkeit Null am Umkehrpunkt verzögert werden müssen. Zur Veranschaulichung sind in Fig. 1 die kurze Bahn 130a eines langsamen Probenmoleküls und die lange Bahn 130b eines schnellen Probenmoleküls dargestellt.

Durch geeignete Abstimmung der im feldfreien Bereich von den Probenmolekülonen zurückzulegenden Strecken auf die Stärke des elektrischen Bremsfeldes läßt sich daher erreichen, daß die gesamte Flugzeit der Probenmolekülonen von der Entfernung ihres Ionisationsortes von der Ziehelektrode 71 im wesentlichen unabhängig wird. Dadurch wird es möglich, die Ausdehnung des Ionisationsbereiches 126 quer zu der Achse des Trägergasstrahles 120 zu vergrößern, was wiederum die Anzahl der erzeugten Probenmolekülonen und damit die Empfindlichkeit für den Nachweis der Probenmoleküle erhöht.

Andererseits gelangen von der Gegenelektrode 88 stammende Ionen nicht zum Ionendetektor 67, da diese im elektrischen Ziehfeld soviel kinetische Energie gewinnen, daß sie vom Bremsfeld des Reflektrons 56 nicht vollständig abgebremst und daher nicht reflektiert werden.

Der Trägergasstrahl 120, der die nichtionisierten Probenmoleküle mit sich führt, tritt durch die Austrittsöffnung 100 und gelangt durch den unteren Abschnitt 48 der Vakuumkammer 12 zu der ersten Vakuumpumpe, die die Trägergasmoleküle und die nichtionisierten Probenmoleküle aus der Vakuumkammer 12 entfernt, um das erforderliche Vakuum aufrechtzuerhalten.

Da aufgrund des geringen Abstandes zwischen dem Ionisationsbereich 126 und der Austrittsöffnung 44 auf einen Skimmer verzichtet wird, gibt es keine Möglichkeit, zwischen dem Skimmer und der Austrittsöffnung 44 der Düse 40 eine weitere Vakuumpumpe anzuschließen. Um zu gewährleisten, daß die erste Vakuumpumpe

das Vakuum in der Vakuumkammer 12 alleine aufrecht erhalten kann, ist es günstig, die getaktete Ventildüse 40 mit einem Puls-Pause-Verhältnis kleiner als 0,15, vorzugsweise kleiner 0,075, zu betreiben.

Am Ende eines Pulses, typischerweise nach einer Öffnungszeit von ungefähr 150 μ s, wird die Ventildüse 40 geschlossen und nach Ablauf der maximalen Ionenflugzeit der Timer gestoppt. In der auf den Puls folgenden Pause entfernen die erste Vakuumpumpe und die zweite Vakuumpumpe restliche Trägergas- und Probenmoleküle aus der Vakuumkammer 12 bzw. aus dem Vakuumrohr 58, worauf ein neuer Meßzyklus mit dem Öffnen der Ventildüse 40 beginnt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Nachweis von Probenmolekülen in einem Trägergas, wobei mittels Expansion des Trägergases durch eine Düse in ein Vakuum ein divergenter Trägergasstrahl erzeugt wird, die Probenmoleküle in einem Ionisationsbereich des Trägergasstrahles durch Absorption von Photonen selektiv zu Probenmolekülonen ionisiert werden und die Probenmolekülonen durch ein elektrisches Ziehfeld in ein Massenspektrometer gezogen und in dem Massenspektrometer detektiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kontinuumsgebiet des Trägergasstrahls, in dem die Temperatur des Trägergases mit zunehmendem Abstand (x) von einer Austrittsöffnung der Düse abnimmt, ein Molekularstrahlgebiet des Trägergasstrahls, in dem die Temperatur des Trägergases mit zunehmendem Abstand (x) von der Austrittsöffnung der Düse im wesentlichen nicht weiter abnimmt, und eine Grenze zwischen dem Kontinuumsgebiet und dem Molekularstrahlgebiet ermittelt werden und daß die Probenmoleküle in einem Ionisationsbereich nahe der Grenze zwischen dem Kontinuumsgebiet und dem Molekularstrahlgebiet ionisiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Abstand (x_T) der Grenze zwischen dem Kontinuumsgebiet und dem Molekularstrahlgebiet von der Austrittsöffnung der Düse ermittelt wird und daß die Probenmoleküle in einem Abstand (x) von der Austrittsöffnung der Düse zwischen ungefähr 0,5 x_T und ungefähr 3 x_T ionisiert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Probenmoleküle in einem Abstand (x) von der Austrittsöffnung der Düse zwischen ungefähr 0,8 x_T und ungefähr 2 x_T , vorzugsweise zwischen ungefähr 0,9 x_T und 1,5 x_T , ionisiert werden.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Probenmoleküle in einem Abstand (x) von der Austrittsöffnung der Düse von weniger als ungefähr 7 cm, vorzugsweise weniger als ungefähr 3 cm, ionisiert werden.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrische Ziehfeld mittels einer rüsselförmigen Ziehelektrode erzeugt wird, deren Außendurchmesser kleiner ist als ungefähr 3 cm, vorzugsweise kleiner als ungefähr 2 cm.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mittels einer getakteten Düse ein gepulster Trägergasstrahl er-

zeugt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein gepulster Trägergasstrahl mit einem Puls-Pause-Verhältnis von kleiner als ungefähr 0,15, vorzugsweise kleiner als ungefähr 0,05 erzeugt wird.

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrische Ziehfeld durch eine zwischen der Düse und einer das elektrische Ziehfeld erzeugenden Ziehelektrode angeordneten elektrostatischen Abschirmung abgeschirmt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrostatische Abschirmung die Ziehelektrode umschließt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrostatische Abschirmung die Ziehelektrode rotationssymmetrisch zu deren Längsachse umschließt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrostatische Abschirmung Trägergasteilchen weitgehend durchläßt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrostatische Abschirmung zusätzlich eine zusammen mit der Ziehelektrode das Ziehfeld erzeugende Gegenelektrode umschließt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägergasstrahl durch eine Eintrittsöffnung in die elektrostatische Abschirmung eintritt und durch eine Austrittsöffnung aus der elektrostatischen Abschirmung austritt.

14. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mittels einer Ziehelektrode und einer zu der Ziehelektrode im wesentlichen symmetrischen Gegenelektrode ein zu einer durch die Achse des Trägergasstrahls verlaufenden Ebene im wesentlichen antisymmetrisches Ziehfeld erzeugt wird.

15. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Ziehfeld mittels einer Gegenelektrode mit einer Eintrittsöffnung erzeugt wird und daß bei der Ionisation der Probenmoleküle freiwerdende Elektronen von dem Ziehfeld durch die Eintrittsöffnung in die Gegenelektrode hinein gezogen werden.

16. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrische Ziehfeld die Probenmoleküle aus dem Ionisationsbereich auf Bahnen führt, die sich im wesentlichen in einem gemeinsamen Schnittpunkt auf der Längsachse einer das elektrische Ziehfeld erzeugenden Ziehelektrode im Inneren der Ziehelektrode schneiden.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß Teilchen, deren Bahnen nicht durch den Schnittpunkt verlaufen, mittels einer Blende vom Massenspektrometer ferngehalten werden.

18. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine zu einer das elektrische Ziehfeld erzeugenden Ziehelektrode koaxiale Feldformelektrode auf Massepotential die Krümmung von Äquipotentialflächen des Ziehfeldes zwischen dem Ionisationsbereich und der Ziehelektrode vergrößert.

19. Verfahren nach einem der voranstehenden An-

sprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ins Massenspektrometer gezogenen Probenmoleküle mittels einer Ionenoptik auf zu der Achse des Massenspektrometers im wesentlichen parallele Bahnen gelenkt werden.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrische Ziehfeld die Probenmoleküle aus dem Ionisationsbereich auf Bahnen führt, die sich im wesentlichen in einem gemeinsamen Schnittpunkt auf der Längsachse einer das elektrische Ziehfeld erzeugenden Ziehelektrode im Inneren der Ziehelektrode schneiden und daß die Ionenoptik so zwischen der Ziehelektrode und dem Massenspektrometer angeordnet wird, daß ihr Brennpunkt mit dem Schnittpunkt der Bahnen der Probenmoleküle übereinstimmt.

21. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Reflektor als Massenspektrometer verwendet wird.

22. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Düse aus elektrisch nicht leitendem Material verwendet wird.

23. Vorrichtung zum Nachweisen von Probenmolekülen in einem Trägergas, umfassend eine Düse zur Erzeugung eines divergenten Trägergasstrahles mittels Expansion des Trägergases in ein Vakuum, eine Einrichtung zur selektiven Ionisation der Probenmoleküle zu Probenmolekülen in einem Ionisationsbereich des Trägergasstrahles durch Absorption von Photonen, ein Massenspektrometer und eine Einrichtung zum Erzeugen eines die Probenmoleküle in das Massenspektrometer ziehenden elektrischen Ziehfeldes mit einer Ziehelektrode, dadurch gekennzeichnet, daß der Ionisationsbereich (126) nahe einer für den Trägergasstrahl (120) ermittelten Grenze zwischen einem für den Trägergasstrahl (120) ermittelten Kontinuumsbereich (122), in dem die Temperatur des Trägergases mit zunehmendem Abstand (x) von einer Austrittsöffnung (44) der Düse (40) abnimmt, und einem für den Trägergasstrahl (120) ermittelten Molekularstrahlbereich (124), in dem die Temperatur des Trägergases mit zunehmendem Abstand (x) von der Austrittsöffnung (44) der Düse (40) im wesentlichen nicht weiter abnimmt, angeordnet ist.

24. Vorrichtung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Ionisationsbereich einen Abstand (x) von der Austrittsöffnung (44) der Düse (40) zwischen ungefähr 0,5 x_T und ungefähr 3 x_T aufweist, wobei x_T der für den Trägergasstrahl (120) ermittelte Abstand der Grenze zwischen dem Kontinuumsgebiet (122) und dem Molekularstrahlgebiet (124) von der Austrittsöffnung (44) der Düse (40) ist.

25. Vorrichtung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Ionisationsbereich (126) einen Abstand (x) von der Austrittsöffnung (44) der Düse (40) zwischen ungefähr 0,8 x_T und ungefähr 2 x_T , vorzugsweise zwischen 0,9 x_T und 1,5 x_T aufweist.

26. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Ionisationsbereich (126) einen Abstand (x) von der Austrittsöffnung (44) der Düse (40) von weniger als ungefähr 7 cm, vorzugsweise weniger als ungefähr 3 cm, aufweist.

27. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis

26, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zum Erzeugen des elektrischen Ziefeldes eine rüsselförmige Ziehelektrode (71) umfaßt, deren Außendurchmesser kleiner ist als ungefähr 3 cm, vorzugsweise kleiner als ungefähr 2 cm. 5

28. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Düse (40) eine getaktete Düse ist, mittels der ein gepulster Trägergasstrahl (120) erzeugbar ist.

29. Vorrichtung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß mittels der getakteten Düse (40) ein gepulster Trägergasstrahl (120) mit einem Puls-Pause-Verhältnis von kleiner als ungefähr 0,15, vorzugsweise kleiner als ungefähr 0,05 erzeugbar ist. 10

30. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung (10) eine zwischen der Düse (40) und der Ziehelektrode (71) angeordnete elektrostatische Abschirmung (96) umfaßt. 15

31. Vorrichtung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrostatische Abschirmung (96) die Ziehelektrode (71) umschließt.

32. Vorrichtung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrostatische Abschirmung (96) die Ziehelektrode (71) rotationssymmetrisch zu deren Längsachse umschließt. 25

33. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 30 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrostatische Abschirmung (96) für Trägergasteilchen weitgehend durchlässig ist.

34. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 31 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrostatische Abschirmung (96) zusätzlich eine zusammen mit der Ziehelektrode (71) das Ziefeld erzeugende Gegenelektrode (88) umschließt. 30

35. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 30 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrostatische Abschirmung (96) eine Eintrittsöffnung (98) und eine Austrittsöffnung (100) für den Trägergasstrahl (120) aufweist.

36. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zum Erzeugen des elektrischen Ziefeldes eine bezüglich einer durch die Achse des Trägergasstrahls (120) verlaufenden Ebene im wesentlichen zu der Ziehelektrode (71) symmetrische Gegenelektrode (88) umfaßt. 40

37. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zum Erzeugen des elektrischen Ziefeldes eine Gegenelektrode (88) mit einer Eintrittsöffnung (92) für den Eintritt bei der Ionisation der Probenmoleküle freiwerdender Elektronen in die Gegenelektrode (88) umfaßt. 45

38. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Ziehelektrode (71) im wesentlichen keine Außenflächen aufweist, deren Flächennormalen zum Ionisationsbereich (126) hin weisen.

39. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zum Erzeugen des elektrischen Ziefeldes eine Gegenelektrode (88) umfaßt, die im wesentlichen keine Außenflächen aufweist, deren Flächennormalen zur Ziehelektrode (71) hin weisen. 60

40. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zum Erzeugen des elektrischen Ziefeldes so aus-

gebildet ist, daß das elektrische Ziefeld die Probenmoleküle aus dem Ionisationsbereich (126) auf Bahnen (130) führt, die sich im wesentlichen in einem gemeinsamen Schnittpunkt (74) auf der Längsachse der Ziehelektrode (71) im Inneren der Ziehelektrode (71) schneiden.

41. Vorrichtung nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung (10) eine innerhalb der Ziehelektrode (71) angeordnete Blende umfaßt, die Teilchen, deren Bahnen (130) nicht durch den Schnittpunkt (74) verlaufen, vom Massenspektrometer (56) fernhält.

42. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 41, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zur Erzeugung des elektrischen Ziefeldes eine zu der Ziehelektrode (71) koaxiale Feldformelektrode (80) auf Massepotential zur Vergrößerung der Krümmung von Äquipotentialflächen (128) des Ziefeldes zwischen dem Ionisationsbereich (126) und der Ziehelektrode (71) umfaßt.

43. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 42, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zum Erzeugen des elektrischen Ziefeldes eine Gegenelektrode (88) und eine zu der Gegenelektrode (88) koaxiale Feldformelektrode (94) auf Massepotential zur Vergrößerung der Krümmung von Äquipotentialflächen (128) des Ziefeldes zwischen dem Ionisationsbereich (126) und der Gegenelektrode (88) umfaßt.

44. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung (10) eine die in das Massenspektrometer (56) gezogenen Probenmoleküle auf zu der Achse des Massenspektrometers (56) im wesentlichen parallele Bahnen lenkende Ionenoptik (69) umfaßt.

45. Vorrichtung nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zum Erzeugen des elektrischen Ziefeldes so ausgebildet ist, daß das elektrische Ziefeld die Probenmoleküle aus dem Ionisationsbereich (126) auf Bahnen (130) führt, die sich im wesentlichen in einem gemeinsamen Schnittpunkt (74) auf der Längsachse der Ziehelektrode (71) im Inneren der Ziehelektrode (71) schneiden und daß die Ionenoptik (69) so zwischen der Ziehelektrode (71) und dem Massenspektrometer (56) angeordnet ist, daß ihr Brennpunkt (74) mit dem Schnittpunkt der Bahnen (130) der Probenmoleküle übereinstimmt.

46. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 45, dadurch gekennzeichnet, daß das Massenspektrometer (56) ein Reflektrom ist.

47. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 46, dadurch gekennzeichnet, daß die Düse (40) aus elektrisch nicht leitendem Material besteht.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1
*

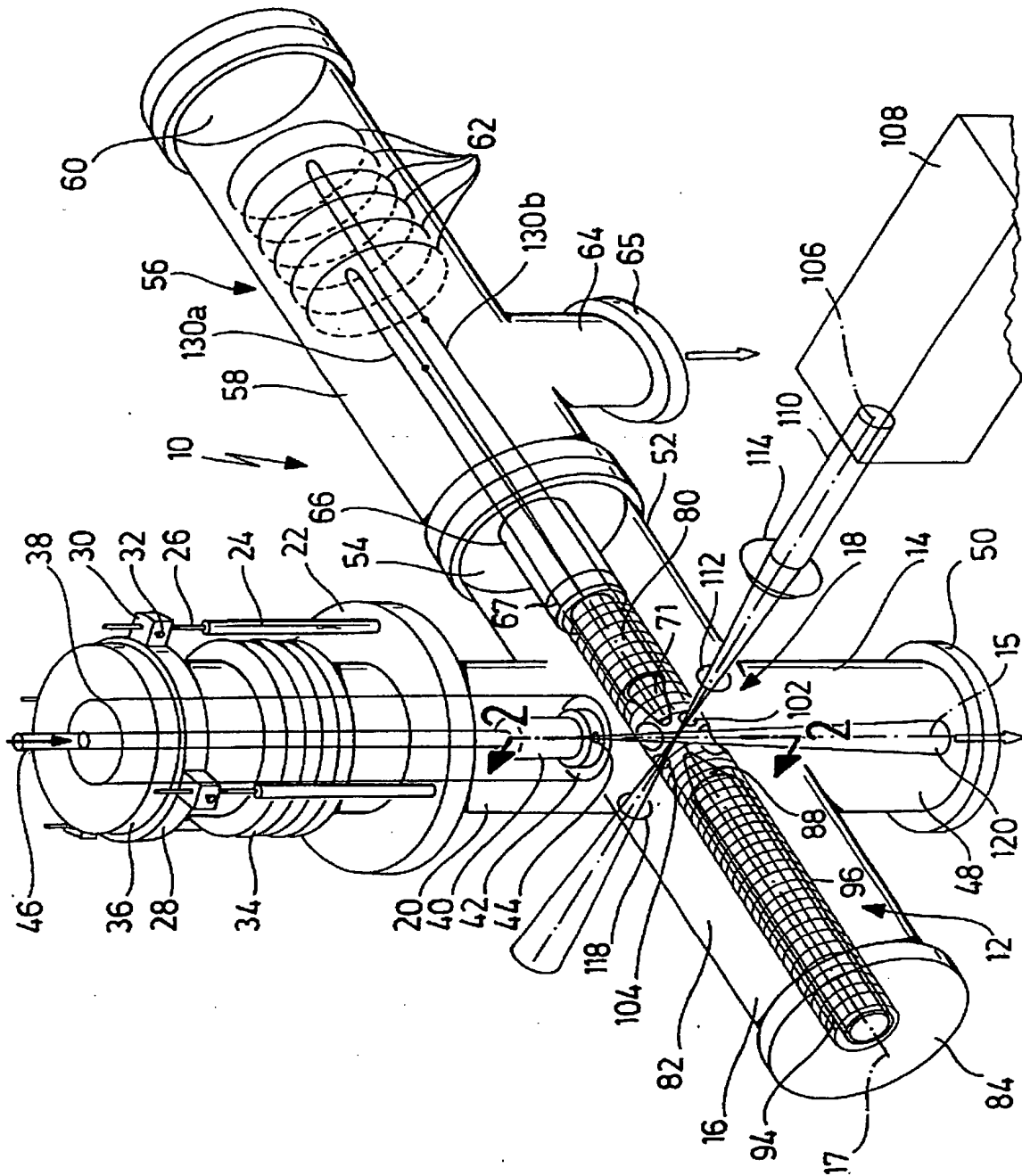


FIG. 2

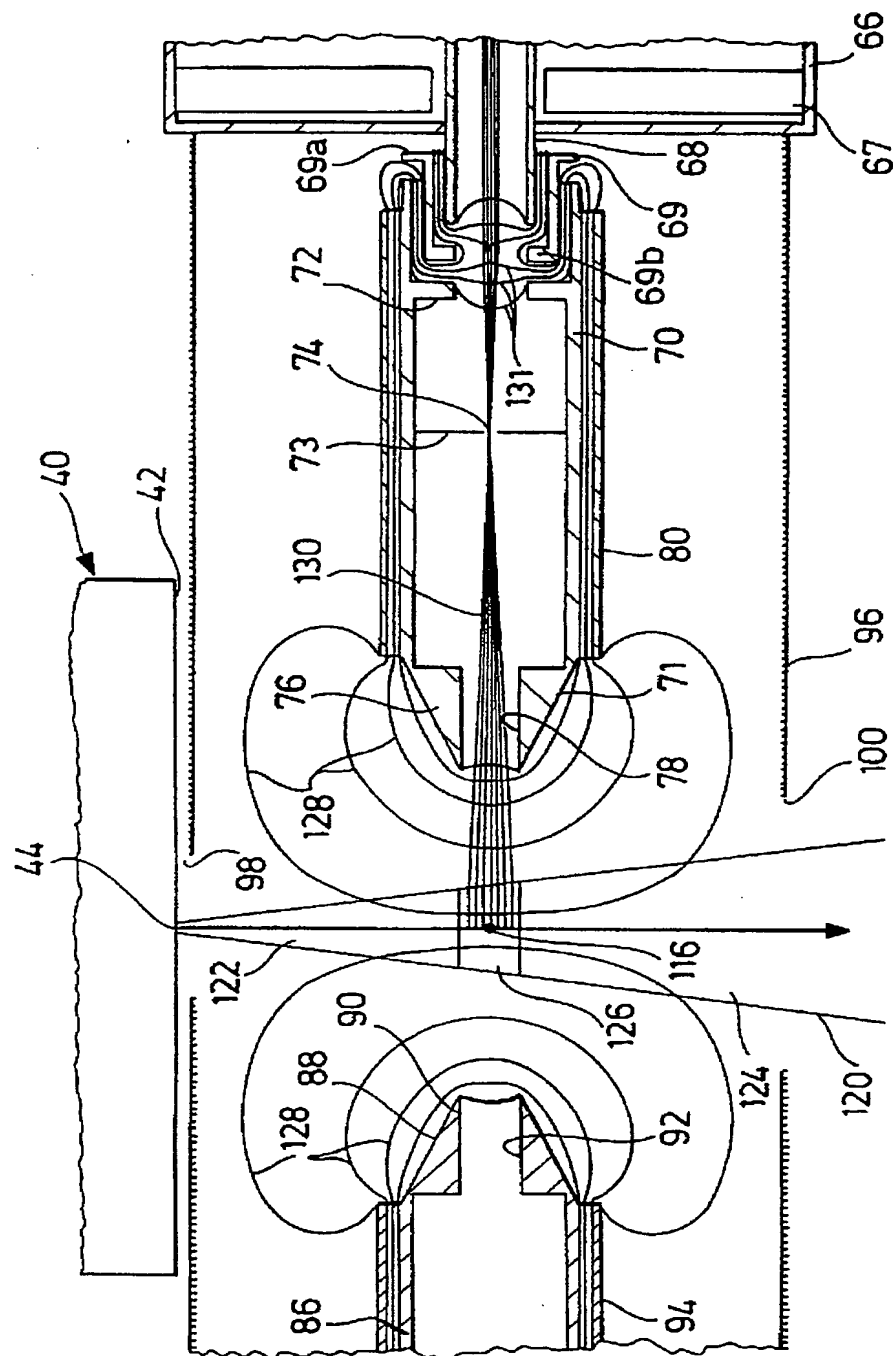


FIG. 3

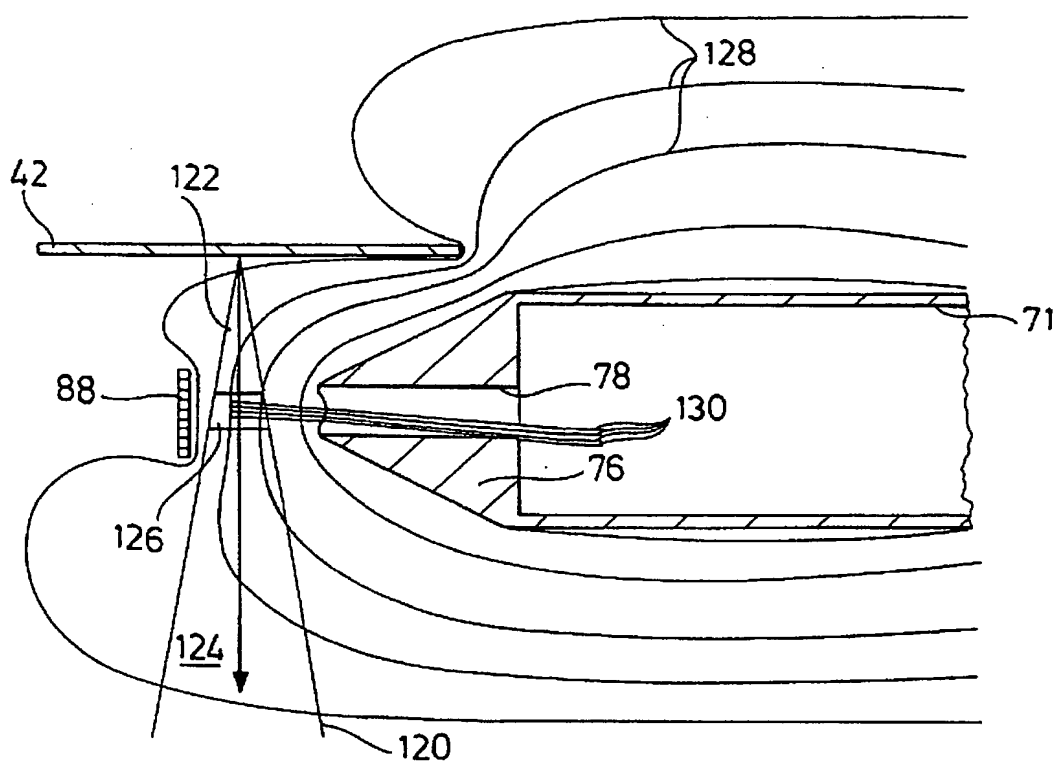


FIG. 4

